

В. Ю. Ильин<sup>1</sup>, О. А. Чикова<sup>2</sup>, В. С. Цепелев, В. В. Вьюхин  
УрФУ им. первого президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург.  
*gammaraylaser@yandex.ru<sup>1</sup>, chik63@mail.ru<sup>2</sup>*

## ОБ ОПТИМАЛЬНОМ РЕЖИМЕ ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ РАСПЛАВОВ

Проведено вискозиметрическое исследование высокоэнтروпийных расплавов системы Cu-Sn-Bi-Pb–Ga в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. По результатам измерений определены температуры, при нагреве до которых происходит необратимое разрушение микрогетерогенности.

*Ключевые слова:* расплав, вязкость, структурное состояние.

We made a viscometric research on large entropy melts of system Cu–Sn–Bi–Pb–Ga in the heating mode and subsequent cooling of the samples. According to the measurement results we determined temperatures which cause irreversible destruction of microheterogeneity.

*The key words:* melts, viscosity, structural condition.

В результате обобщения многочисленных опытных данных возникли представления о химической микронеоднородности металлических расплавов [1–3], которая носит наследственный характер, т. е. наследуется от химически неоднородного слитка. Гипотеза о микронеоднородности металлических расплавов основана на том, что при температурах выше ликвидуса в течение длительного времени могут существовать микрообласти наследственного характера в виде дисперсных частиц. Микронеоднородности отличны по элементному составу от остального расплава и существуют благодаря наличию избыточной свободной энергии на их границе. Для разрушения такого микронеоднородного состояния металлического расплава нужны перегревы над линией ликвидуса до определенной для каждого состава температуры  $T_{\text{гом}}$  или иные энергетические воздействия (например, обработка ультразвуком). После такого перегрева расплав необратимо переходит в состояние истинного раствора, что существенно изменяет условия кристаллизации, микроструктуры и свойства слитка.

Известно [2, 3], что разрушение микронеоднородной структуры расплавов металлических расплавов обычно сопровождается аномалиями температурных зависимостей их структурно-чувствительных свойств, в частности вязкости. Наблюдается расхождение температурных зависимостей вязкости расплава, соответствующим режимам нагрева и последующего охлаждения образца – гистерезис. Температура  $T_{\text{гом}}$ , отвечающая не

обратимому переходу расплава в однородное состояние, в этом случае определяется по началу совпадающего участка политерма нагрева и охлаждения.

В настоящей работе впервые были изучены с помощью вискозиметрии закономерности существования микронеоднородностей для новой группы металлических многокомпонентных расплавов – высокоэнтروпийных расплавов [5–7]. Интерес к изучению данной группы металлических сплавов обусловлен тем, что высокая энтропия смешения стабилизирует образование твердых растворов и предотвращает образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Высокоэнтропийные сплавы обладают повышенной прочностью, термической стабильностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Оценка энтропии смешения многокомпонентного расплава, как правило, проводится как энтропии образования идеального:  $S_{ид} = -(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \dots) k$ , где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ,  $k$  – постоянная Больцмана. Отсюда наибольшей энтропией смешения для данного числа элементов обладают сплавы эквиатомного состава. Различие эффективных диаметров атомов компонентов расплава также вносит существенный вклад в величину энтропии смешения [1, 8, 9]. Согласно данным [4], слитки высокоэнтропийных эквиатомных сплавов обладают дендритной микроструктурой и характеризуются наличием множества наноразмерных фаз с различной морфологией и химическим составом, поэтому авторы настоящей работы предполагают наличие в высокоэнтропийных расплавах микронеоднородностей наследственного характера наноразмерного масштаба.

В данной работе исследована микронеоднородность расплавов системы Cu-Sn-Bi-Pb-Ga эквиатомных составов. Изучены температурные зависимости вязкости  $\nu(T)$  данных расплавов с целью определения температур их гомогенизации  $T_{гом}$ . Элементы Cu, Sn, Bi, Pb и Ga – простые металлы с кристаллической решеткой отличной от ОЦК с существенным различием атомных радиусов и энтропии в жидком состоянии [1], взаимодействуют между собой монотектически и эвтектически [10].

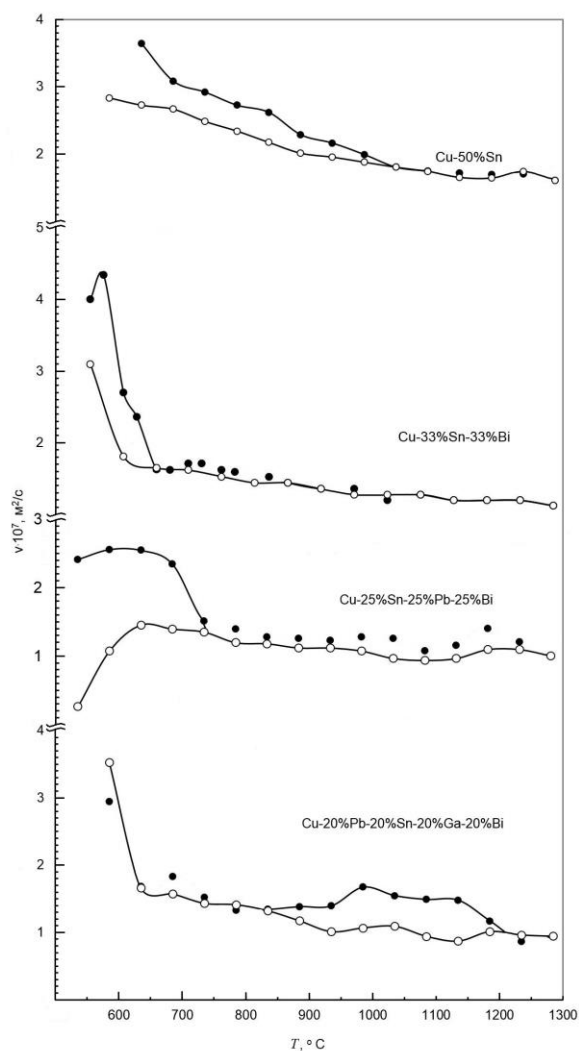


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов (ат.%) системы Cu-Pb-Sn-Ga-Bi эквиатомных составов. Где черные точки соответствуют режиму нагрева, а белые – режиму охлаждения

Изучены расплавы системы Cu-Sn-Bi-Pb-Ga эквиатомных составов: Cu-50Sn, Cu-33Sn-33Bi, Cu-25Sn-25Bi-25Pb и Cu-20Sn-20Bi-20Pb-20Ga (здесь и далее составы указаны в атомных процентах). Вязкость  $\nu$  измеряли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом в режиме нагрева и последующего охлаждения образцов. Измерения проводили в интервале от температуры ликвидуса до 1300 °C в режиме изотермических выдержек (не менее 30 мин.), со ступенчатыми изменениями по 50 °C. При каждом измерении проводили 20 последовательных отсчетов. Температуру поддерживали на заданном уровне с точностью 1 °C с помощью высокоточного регулятора. При проведении измерений регистрацию параметров колебаний осуществляли оптическим способом с помощью системы фото-регистрации колебаний. Методика измерений и обработки экспериментальных данных подробно описана в работе [11–13]. Шихтовыми материалами служили медь марки Мк00, олово марки ОВЧ-000, свинец марки

ХЧ, висмут гранулированный марки Ч и галлий марки Гл-0. Во всех опытах использовали тигли из BeO. Измерения вязкости проводили в атмосфере высокочистого гелия под давлением  $10^5$  Па. Общая погрешность измерения  $\nu$  составляла 3 %, а случайная погрешность, определяющая точность регистрации температуры, отвечающей за начало совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения не превышала 1,5 %, при доверительной вероятности  $p = 0,95$ .

Результаты вискозиметрического исследования расплавов системы Cu-Sn-Bi-Pb-Ga эквиатомных составов представлены на рис. 1 и в табл. 1. Для всех изученных расплавов обнаружено расхождение политерм нагрева и охлаждения (гистерезис). Погрешность определения значений кинематической вязкости (рис. 1) является случайной составляющей погрешности измерений. Температура гомогенизации  $T_{\text{гом}}$  изученных многокомпонентных расплавов, которую авторы определяли по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения, составляет 985 °С для расплава Cu-50Sn, 685 °С для расплава Cu-33Sn-33Bi, 735 °С для расплава Cu-25Sn-25Bi-25Pb и 1185 °С для пяти компонентной композиции. Необходимо отметить также наличие аномального участка на политерме нагрева – рост вязкости с ростом температуры – для всех расплавов, кроме бинарного. Авторы связывают аномальный ход политермы нагрева с тем, что измеряется вязкость в двухфазной зоне, и тем самым получают информацию о положении линии ликвидуса данных многокомпонентных расплавов. Таким образом, согласно данным вискозиметрии температура ликвидуса для сплава Cu-33Sn-33Bi составляет 620°С, для сплава Cu-25Sn-25Bi-25Pb равна 635°С, а для сплава Cu-20Sn-20Bi-20Pb-20Ga равна 550°С.

Обращает внимание, что при нагреве изученных расплавов до определенных температур  $T^*$  происходит резкое изменение характеристик вязкого течения – энергии активации вязкого течения  $E$  и энтропийного множителя  $A$  в уравнении Аррениуса:  $\nu = A \exp(E/RT)$ . Вязкость авторы рассматривают как меру энергии, рассеиваемой в форме теплоты в процессе течения расплава. Результат влияния температуры на вязкость поэтому можно использовать для оценки кинетических характеристик вязкого течения расплава. Согласно теории Эйринга [14], вязкость расплава описывается уравнением

$$\nu = \frac{hN_A}{\mu} \exp(\Delta G^\ddagger/RT) = \frac{hN_A}{\mu} \exp(-\Delta S^\ddagger/R) \exp(\Delta H^\ddagger/RT).$$

Здесь  $h$  – постоянная Планка;  $N_A$  – число Авогадро;  $\Delta G^\ddagger$  – свободная энергия активации вязкого течения;  $\mu$  – молярная масса;  $\Delta H^\ddagger$  – энтальпия активации вязкого течения;  $\Delta S^\ddagger$  – энтропия активации вязкого течения;  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $T$  – температура. Из сравнения уравнения Аррениуса и уравнения Эйринга, следует что энтропийный

множитель  $A = \frac{hN_A}{\mu} \exp(-\Delta S^*/R)$  определяется энтропией вязкого течения.

Температура  $T^*$  для многокомпонентных расплавов находится в пределах от 645–735 °С.

Интересно также отметить, что для всех изученных расплавов значения вязкости в режиме охлаждения оказались равны или ниже соответствующих значений, зафиксированных при нагреве  $\Delta v > 0$  (табл. 1). Наиболее низкие значения вязкости расплава вблизи ликвидуса характерны для расплава Cu–25 Sn –25 Bi –25 Pb.

Таблица 1

Характеристики структурного состояния высокоэнтропийных расплавов системы Cu-Sn-Bi-Pb-Ga

Расплав, ат. %	$T_{\text{гом}}, ^\circ\text{C}$	$T^*, ^\circ\text{C}$	$\Delta v/v_{\text{охл}}$ при $T$
Cu–50Sn	985	–	1,1/2,7 $T = 635 ^\circ\text{C}$
Cu–33Sn–33Bi	685	685	0,9/3,1 $T = 585 ^\circ\text{C}$
Cu–25 Sn –25Bi–25Pb	735	735	1,0/1,5 $T = 635 ^\circ\text{C}$
Cu–20Sn–20Bi–20Pb–20Ga	1185	645	0/3,0 $T = 585 ^\circ\text{C}$

Таким образом, при перенесении представлений о микронеоднородности металлических расплавов на многокомпонентные композиции эквиатомных составов появляется возможность создания новой технологии получения конструкционных материалов с уникальными свойствами – высокоэнтропийных сплавов. Из опыта известно [4], что важным технологическим фактором, обеспечивающим получение высокоэнтропийного сплава, является достаточно высокая скорость охлаждения металла в жидком и твердом состояниях, которая не дает возможности развиваться диффузионным процессам, приводящим к образованию химических соединений, т. е. к распаду твердого раствора и, следовательно, к снижению энтропии смешения [5, 6]. Авторы предполагают, что нагрев высокоэнтропийного расплава до температуры гомогенизации  $T_{\text{гом}}$  при последующем охлаждении и кристаллизации даже при сравнительно невысоких скоростях позволит получить микроструктуру слитка, подобную той, которая образуется при повышенных скоростях охлаждения металла – высокоэнтропийный сплав [7].

### Список литературы

1. Островский О. И. Свойства металлических расплавов / О. И. Островский, В. А. Григорян, А. Ф. Вишкарев. М.: Металлургия, 1988. 304 с.
2. Баум Б. А. Металлические жидкости / Б. А. Баум. М.: Наука, 1979. 135 с.

3. Бродова И. Г. Исходные расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов / И. Г. Бродова, П. С. Попель, Н. М. Барбин, Н. А. Ватолин. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 370 с.
4. Ивченко М. В. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты / М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, N. Wanderka // Журнал технической физики. 2014. № 84. Вып. 2. С. 57–69.
5. Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang, Hung-Cheng Chen. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system. Materials Letters. 2007. № 61. P. 1–5.
6. Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Swe-Kai Chen, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun, Chun-Huei Tsau, Su-Jien Lin, Shou-Yi Chang. Microstructure Characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. V. 36A, № 4. P. 881–893.
7. Фирстов С. А. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // Композиты и наноструктуры. 2011. № 2. С. 5–20.
8. Глазов В. М. Энтропия плавления металлов и полупроводников / В. М. Глазов, А. А. Айвазов. М.: Металлургия, 1980. 172 с.
9. Зинер К. Роль энтропии в стабилизации фаз / К. Зинер // Устойчивость фаз в металлах и сплавах. М.: Мир, 1970. С. 96–110.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3-х т. / под ред. Н. П. Лякишева. М.: Металлургия, 1996. Т. 1. 992 с.
11. Тягунов Г. В. Установка для измерения кинематической вязкости металлических расплавов / Г. В. Тягунов, В. С. Цепелев, М. Н. Кушнир, Г. Н. Яковлев // Заводская лаборатория. 1980. № 10. С. 919–920.
12. Поводатор А. М., Конашков В. В., Вьюхин В. В., Цепелев В. С. Способ бесконтактного измерения вязкости высокотемпературных металлических расплавов. Пат. № 2386948 РФ. Опуб. 20.04.2010. Бюл. № 11.
13. Поводатор А. М., Конашков В. В., Вьюхин В. В., Цепелев В. С. Устройство для исследования высокотемпературных металлических расплавов. Пат. № 104721 РФ. Опуб. 25.05.2011. Бюл. № 14А.
14. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакций / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг ; пер. с англ. ; под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М., 1948. 583 с.
15. Физико-химические свойства жидкой меди и ее сплавов : справочник. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 124 с.